



# 高圧下で合成された微小試料の常圧および高圧その場回折測定 ：新規ニオブ窒化物の合成と構造評価

丹羽 健<sup>1</sup>，浅野 秀斗<sup>2</sup>，長谷川 正<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>名古屋大学工学研究科，<sup>2</sup>名古屋大学工学部

キーワード：超高圧，ダイヤモンドアンビルセル，高密度相，遷移金属窒化物

## 1. 背景と研究目的

遷移金属元素の窒化物は高硬度，耐熱性，耐食性に優れており，機能性材料として注目されている。しかしながら，酸化物に比べてその研究例は限定されている。特に，新規窒化物の合成という点ではその数は多くない。本研究では，遷移金属のなかでも超伝導を示す窒化物が存在する，ニオブ窒化物に注目した。ニオブの窒化物は， $\delta$ -NbN[1]や Nb<sub>0.84</sub>N[2]など様々な組成の窒化物が存在する。我々は，超高圧下における元素の直接窒化から，新規な遷移金属窒化物の創製に取り組んできた。高圧実験手法を用いると，揮発性の高い元素を封圧することができ，また窒素分子との反応においても反応性が高い超臨界状態の窒素流体が使えるという利点がある。現在までに，新規な白金族窒化物 (RhN<sub>2</sub>および RuN<sub>2</sub>) や 3d 遷移金属窒化物 (CoN<sub>2</sub>，CrN<sub>2</sub>) の合成に成功した。その一方，Nb に関しては超高圧下における新規窒化物合成の報告はない。そこで本研究では，種々のニオブ窒化物に用いることで，それとは大きく異なる新規なニオブ窒化物を合成することを目的に放射光を用いた研究に取り組んだ。

## 2. 実験内容

高温高圧合成にはキュレット径 350  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルセルを用いた。ガスケットの SUS を予備加圧し，直径約 150  $\mu\text{m}$  の穴をあけ試料室とした。試料には 10  $\mu\text{m}$  程度の厚みの Nb 箔の他に，常圧下で存在する NbN および超高圧下にて合成した Nb<sub>x</sub>N (x<1) を用いた。試料を試料室中央に配置し，液体窒素と圧力測定用のルビーと共に封入した。その後，室温下で目的圧力まで加圧してから赤外レーザーを照射することで高温高圧状態を実現した。加熱した試料は，高圧その場におけるラマン散乱測定および XRD 測定により評価した。高圧その場 XRD 測定はあいち SR の BL2S1 にておこない，カメラ長は 100-200 mm，波長は 0.75  $\text{\AA}$ ，X 線サイズは 75  $\mu\text{m}$  で測定した。高角度まで回折ピークを得るため，入射 X 線に対してセルを一定角度傾けて測定した。合成実験は 40 GPa 以上の圧力でおこなった。

## 3. 結果および考察

NbN を出発物質として 43.4 GPa で合成し，常圧回収した試料の XRD 測定から，出発に用いた NbN の全ての回折ピークの低角側に新しい回折ピークが現れた。このピークは出発に用いた NbN の格子定数より 0.7  $\text{\AA}$  程度大きな立方格子であることがわかった。これは NbN にさらに N が侵入した新規なニオブ窒化物 (以下 NbN<sub>x</sub>) が合成された可能性を示唆している。一方，30.3 GPa で合成した試料の XRD パターンにおいては，出発物質である NbN に加えて，直方晶で指数付けできるピークが検出された。この直方晶相の格子定数は  $a = 8.176(3) \text{\AA}$ ， $b = 8.173(9) \text{\AA}$ ， $c = 2.986(2) \text{\AA}$  であり，高温高圧下でより窒素に富んだ組成の直方晶のニオブ窒化物が合成されたことがわかった。今後，組成分析も含めて新規窒化物の詳細を明らかにする予定である。

## 4. 参考文献

- [1] Jiao Tan et al. *Phys. Status Solidi B* 2017, 254, 1700063
- [2] Nancy Frenzel et al. *Z. Naturforsch. B* 2011, 66, 1